

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-223804
(43)Date of publication of application : 08.11.1985

(51)Int.CI. C08C 19/10

(21)Application number : 59-079875 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.1984 (72)Inventor : SAKAKIBARA MITSUHIKO
IKEYAMA MASARU
AOKI TAKASHI

(54) PRODUCTION OF CYCLIZED CONJUGATED DIENE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled cyclized polymer which can give a photosensitive composition having excellent heat resistance and high resolution and giving a sharp pattern, by cyclizing a conjugated diene polymer prepared by using a rare earth element-containing catalyst in the presence of a cyclization catalyst.

CONSTITUTION: A conjugated diene (co)polymer is obtained by polymerizing at least one conjugated diene monomer (e.g., isoprene) by using a rare earth element-containing catalyst comprising 1mol of a rare earth metal compound (e.g., neodymium octanoate), 1W100mol of an Al compound (e.g., triethylaluminum) and, optionally, a Lewis acid (e.g., diethylaluminum chloride). This (co)polymer is dissolved in an inert solvent (e.g., xylene) and cyclized at 60W120° C and normal pressure in the presence of a cyclization catalyst (e.g., BF3 or trifluoromethanesulfonic acid) to obtain the titled cyclized (co)polymer with a rate of cyclization $\geq 20\%$. 100pts.wt. this cyclized (co)polymer is mixed with 0.5W5pts.wt. photo-crosslinking agent and 0W5pts.wt. photosensitizer to obtain a negative photosensitive composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-223804

⑬ Int.Cl.⁴
C 08 C 19/10

識別記号

庁内整理番号
7167-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 共役ジエン重合体環化物の製法

⑯ 特願 昭59-79875

⑯ 出願 昭59(1984)4月20日

⑰ 発明者 横原 満彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑰ 発明者 池山 勝 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑰ 発明者 青木 隆 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑰ 出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

⑰ 代理人 弁理士 岩見谷 周志

明細書

1. 発明の名称

共役ジエン重合体環化物の製法

2. 特許請求の範囲

1. 希土類元素を含有する触媒を用いる重合により得られる共役ジエン重合体を環化触媒の存在下で環化することからなる共役ジエン重合体環化物の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、共役ジエン重合体環化物の製法に関する、特にネガ型感光性組成物の素材として好適な共役ジエン重合体環化物の製法に関する。

従来、共役ジエン重合体の環化物としては、天然ゴム環化物、チタン系重合触媒またリチウム系重合触媒を用いて重合することにより得られるポリイソブレンの環化物等が知られている。これらの環化物は、感光剤と組合せることによりネガ型ホトレジストの素材として使用されている他に、塗料等としても使用されている。

ところで、近年、ホトレジストの性能向上、特

に解像度の向上を求める要求が高まっているが、従来のネガ型ホトレジストの性能は解像度の向上に対する要求に応えるには不十分であった。一方、ポジ型ホトレジストは解像度が相対的に優れているものとして近年種々研究されているが、感度が低いというえに、これを従来のネガ型ホトレジストに代えて新たに採用するとなると製造工程変更のための設備を新設する必要があり、巨額の設備投資は避け難い。そのため、ネガ型ホトレジストの解像度の向上が強く求められている。また前記天然ゴム環化物やチタン系重合触媒またはリチウム系重合触媒を用いる重合により得られるポリイソブレンの環化物は、比較的ゲル分が多く、またネガ型ホトレジストとして使用する場合に形成されるパターンのエッジがシャープさを欠き、またパターンの耐熱性も不十分であるとの問題を有する。

本発明者らは、創意研究の結果、特定の製法により得られる共役ジエン重合体を環化触媒の存在下で環化することにより製造した環化物が解像度が高く、かつ形成されるパターンのエッジがシャ

ープであり、パターンの耐熱性にも優れるネガ型感光性組成物、特にネガ型ホトレジストを製造する素材として適することを見出し本発明に到達した。

本発明により、

希土類元素を含有する触媒を用いる重合により得られる共役ジエン重合体を環化触媒の存在下で環化することからなる共役ジエン重合体環化物の製法が提供される。

本発明の製法により得られる共役ジエン重合体環化物（以下單に「環化物」という）は、有機溶剤可溶の光架橋剤および場合によってはさらに光増感剤を組み合わせることにより高解像度で、得られるパターンのエッジがシャープであり、かつパターンの耐熱性に優れるネガ型感光性組成物を得ることができる。

本発明に用いる共役ジエン重合体は、少なくとも1種以上の共役ジエンからなる単量体系を、希土類元素を含む触媒を用いて重合することにより得られる単独重合体または共重合体であり、重合

ることができる。

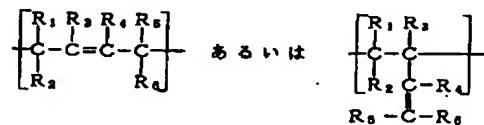
上記共役ジエン重合体の代表的なものとしては、例えば、イソブレン重合体、ブタジエン重合体、ペンタジエン重合体、2, 3-ジメチルブタジエン重合体、2, 3-ジフェニルブタジエン重合体、ブタジエン-イソブレン共重合体であり、好ましくはイソブレン重合体、ブタジエン重合体、ブタジエン-イソブレン共重合体を挙げることができる。

本発明の出発原料である共役ジエン重合体の製造に用いられる希土類元素を含む触媒は特に限定されるものではないが、例えば希土類元素化合物とアルミニウム化合物とを必須成分とし、さらに必要に応じてルイス酸が配合される触媒を例示することができ、またこの場合の希土類元素化合物は、ルイス塩基または電子供与性化合物等との反応生成物ないしは反応混合物の形で触媒成分とされることもある。

上記触媒の成分として用いられる希土類元素化合物の代表的な例は、希土類元素、例えばランタ

特開昭60-223804 (2)

体積が下記の式で表わされる単位からなるものである。



【式中 R₁ , R₂ , R₃ , R₄ , R₅ および R₆ は水素原子、アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等の低級アルキル基またはアリール基、例えばフェニル基、ナフチル基等である。】

これらの単位の具体例としてはシス-1, 4-ブタジエン単位、トランス-1, 4-ブタジエン単位、シス-1, 4-イソブレン単位、トランス-1, 4-イソブレン単位、シス-1, 4-ペンタジエン単位、トランス-1, 4-ペンタジエン単位、1, 4-2-フェニルブタジエン単位、1, 2-ブタジエン単位、2, 3-ジメチルブタジエン単位、3, 4-イソブレン単位、1, 2-ペンタジエン単位、3, 4-2-フェニルブタジエン単位、2, 3-ジフェニルブタジエン単位を挙げ

ン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、ガドリニウム等のカルボキシレート、アルコキシド、フェノキシド、アミノ化合物、チオラート、ホスフィン化合物、ハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩および酸化物である。

希土類元素のカルボキシレートは、例えば一般式(R^1CO_2)_nM【式中、R¹は炭素原子数1～20の飽和もしくは不飽和の直鎖もしくは分岐鎖状アルキル基またはシクロアルキル基、あるいは炭素原子数1～5のアルキル基により置換されていてもよい6～10員の炭素環式芳香族基を表し、Mは原子番号57～71の3価の希土類元素である】で表わされる化合物である。該カルボキシレートの生成に用いられるカルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、吉草酸、ビバリン酸、ヘキサンカルボン酸-1、ヘキサンカルボン酸-2、メチルジエチル酢酸、ヘプタンカルボン酸-1、ヘプタンカルボン酸-2、2-メチルヘキサンカルボン酸-2、トリエチル酢酸、オクタンカルボン酸-1、2-

エチルヘキサン酸、ノナンカルボン酸-1、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、安息香酸、ナフテン酸、フェニル酢酸、トリフェニル酢酸、トリシクロヘキシル酢酸、2-メチル-2-エチル-ペンタン酸、2,2-ジエチル-2-エチル-ヘキサン酸、2-メチル-2-エチル-ヘキサン酸、2,2-ジエチル-ヘキサン酸、2-エチル-2-プロピル-ヘキサン酸、2-エチル-2-ブチル-ヘブタン酸、2,2-ジエチル-ヘブタン酸、2,2-ジエチル-オクタン酸および2-メチル-2-ブチル-オクタン酸を挙げることができる。該カルボキシレートの具体例としては、ランタンプロピオネート、ランタンジエチルアセテート、ランタン2-エチルヘキサノエート、ランタンステアレート、ランタンベンゾエート、セリウムベンゾエート、プラセオジムプロピオネート、プラセオジムシクロヘキサンカルボキシレート、プラセオジム2-エチルヘキサノエート、ネオジムジエチルアセテート、ネオジム2-エチ

ルヘキサノエート、ネオジムシクロヘキサンカルボキシレート、ネオジムステアレート、ネオジムオレエート、ネオジムベンゾエート、ネオジムナフテネート、ランタン-トリス-(2,2-ジエチルヘキサノエート)、プラセオジム-トリス-(2,2-ジエチルヘキサノエート)、ネオジム-トリス-(2,2-ジエチルヘキサノエート)、ランタン-トリス-(2,2-ジエチルヘブタノエート)、プラセオジム-トリス-(2,2-ジエチルヘブタノエート)、ランタン・パーサチケート(パーサチックアシドのランタン塩、シエル化学の商品名)、プラセオジム・パーサチケートおよびネオジム・パーサチケートを挙げることができる。

希土類元素アルコキシドおよびフェノキシドは、例えば一般式M(OR¹)₃、[式中、MおよびR¹は前記のとおり]で表わされる化合物である。該アルコキシドまたはフェノキシドの生成に用いられるアルコールもしくはフェノールの具体例とし

ては、2-エチル-ヘキシルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、t-ブチルアルコール、イソアミルアルコール、2,2-ジメチルプロピルアルコール、ナフチルアルコール、2,6-ジメチルフェノール等を挙げることができる。該アルコキシドおよびフェノキシドの具体例としては、ネオジムブトキシド、ネオジムプロポキシド、ネオジム-2-エチルヘキシルアルコキシド、ネオジムオレイルアルコキシド、ネオジムステアリルアルコキシド、ネオジムフェノキシド、ランタンブトキシド、ランタンフェノキシド、セリウムブトキシド、セリウムステアリルアルコキシド、セリウムフェノキシド、プラセオジム-2-エチルヘキシルアルコキシド、プラセオジムプロポキシド、ガドリニウムオレイルアルコキシド、ガドリニウムフェノキシドを挙げることができる。

希土類元素チオラートは、例えば一般式M(SR¹)₃、[式中、MおよびR¹は前記のとおり]で表わされる化合物である。該チオラートの

生成に用いられるチオールの具体例としては、2-エチルヘキサンチオール、オレイルチオアルコール、ステアリルチオアルコール、ベンジルチオアルコール、t-ブタンチオール、イソアミルチオアルコール、2,2-ジメチルプロパンチオール、ナフタレンチオール、2,6-ジメチルベンゼンチオール等を挙げることができる。チオラートの具体例としては、ネオジムブタンチオラート、ネオジムプロパンチオラート、ネオジム2-エチルヘキサンチオラート、ネオジムオレイルスルフィド、ネオジムステアリルスルフィド、ネオジムベンゼンチオラート、ランタンブタンチオラート、ランタンベンゼンチオラート、セリウムブタンチオラート、セリウムステアリルスルフィド、セリウムベンゼンチオラート、プラセオジム-2-エチルヘキサンチオラート、プラセオジムプロパンチオラート、ガドリニウムオレイルスルフィドを挙げることができる。

希土類元素のアミノ化合物は、例えば一般式M(NR¹)₃、[式中、MおよびR¹は前記のと

おり】で表わされる化合物である。該アミノ化合物の生成に用いられるアミンの具体例としては、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジブチルアミン、ジラウリルアミンを挙げることができる。該アミノ化合物の具体例としては、ジヘキシルアミノネオジム、ジオクチルアミノネオジム、ジブチルアミノネオジム、ジオクチルアミノガドリニウム、ジラウリルアミノガドリニウム、ジブチルアミノラセオジム、ジブチルアミノランタン、ジラウリルアミノランタン、ジブチルアミノセリウム、ジヘキシルアミノセリウム、ジオクチルアミノラセオジム、ジオクチルアミノランタンを挙げることができる。

希土類元素のホスフィン化合物は、例えば一般式 $M(P R^3)_3$ ，【式中、M および R^3 は前記のとおり】で表わされる化合物である。該ホスフィン化合物の生成に用いられるホスフィンの具体例としては、ジフェニルホスフィンを挙げができる。該ホスフィン化合物の具体例としては、ジフェニルホスフィノネオジム、ジフェニルホス

フィノブラセオジム、ジフェニルホスフィノガドリニウム、ジフェニルホスフィノセリウムを挙げることができる。

希土類元素のハロゲン化物は、例えば MX_3 ，【式中、M は前記のとおりで、X は塩素、臭素、ヨウ素およびフッ素から選ばれ、好ましくは塩素または臭素である。】で表わされる化合物であり、具体例としては、塩化ネオジム、臭化ネオジム、塩化ラセオジム、フッ化ネオジム、フッ化ラセオジム、ヨウ化ネオジム、臭化ガドリニウム、臭化ランタン、塩化ランタン、塩化セリウム、臭化セリウム、フッ化ランタンを挙げができる。

希土類元素の硝酸塩は、例えば $M(NO_3)_3$ ，【式中、M は前記のとおり】で表わされる化合物であり、具体例としては、硝酸ネオジム、硝酸ガドリニウム、硝酸ラセオジム、硝酸ランタン、硝酸セリウムを挙げができる。

希土類元素の炭酸塩は、例えば $M_2(CO_3)_3$ ，【式中、M は前記のとおり】で表わされる化合物

であり、具体例としては、炭酸ネオジム、炭酸ガドリニウム、炭酸ラセオジム、炭酸ランタン、炭酸セリウムを挙げができる。

また希土類元素の酸化物は、例えば M_2O_3 ，【式中、M は前記のとおりである。】で表わされる化合物であり、具体例としては、ネオジムオキサイド、ガドリニウムオキサイド、ラセオジムオキサイド、ランタンオキサイドを挙げができる。これらの酸化物は混合酸化物でもよい。

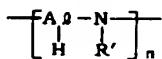
次に上記触媒例の別の必須成分であるアルミニウム化合物の代表的な例としては、トリアルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムハイドライドおよびアルキルアルミニウムハライドがあり、その他アルコキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基を有する有機アルミニウム化合物等も使用することができる。

トリアルキルアルミニウムの具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリ-イソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニ

ニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ(2-メチルベンチル)アルミニウムを挙げができる。アルキルアルミニウムハイドライドの具体例としては、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライド、プロピルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライドを挙げができる。

また、アルキルアルミニウムハライドの具体例としては、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジエチルアルミニウムフルオリド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロリド、ジ-n-ブチルアルミニウムクロリド、ジ-イソブチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウム・ジクロリド、エチルアルミニウム・ジクロリド、イソブチルアル

ミニウム・ジクロリド、セスキメチルアルミニウム・クロリド、セスキエチルアルミニウムクロリド、セスキ-イソブチルアルミニウムクロリド、アルミニウム・トリクロリド、アルミニウム・トリブロミド、アルミニウム・トリヨージド、アルミニウムトリフルオロリド等を挙げることができる。さらにアルミニウム化合物としては、特開昭54-40890号公報に記載された一般式：



(式中、R'は炭素数1~20の炭化水素基であり、nは連続単位の数)で表わされる化合物も使用することができる。

なお、希土類元素化合物とアルミニウム化合物との使用比率は、一般には希土類元素化合物1モル当り、アルミニウム化合物1~100モルである。

希土類元素を含む触媒のより具体的な例としては、まずジャーナル・ポリマー・サイエンス(18巻)3345(1980)に記載のNbナフテン酸塩と

ウムセスキブロミド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジブチルジクロリド、アルミニウムトリブロミド、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三塩化リン、五塩化リンおよび四塩化錫を挙げることができる。また特開昭54-40890号には、ルイス酸として上記のほかにハロゲン化酸並びに周期律表第IVb族、第Vb族、第VIIb族の金属のアルキルハロゲン化合物、例えば四塩化チタン、四塩化バナジウム、五塩化モリブデンおよびメチルトリクロロチタンが記載されている。

希土類元素化合物をルイス塩基または電子供与性化合物との反応混合物または反応生成物として使用する例は、特開昭58-1709号、468-57410号および468-61107号の各公報に記載されている。ルイス塩基は、一般に希土類元素を含有する化合物1モル当り0.01~100モルの割合で用いられる。ルイス塩基の具体例としては、アセチルアセトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、N,

(iso-C₄H₉)₂A₂およびA₂:(C₂H₅)₂C₂H₅からなる触媒を挙げることができる。

また希土類元素化合物とアルミニウム化合物にさらにルイス酸を加えた触媒の具体例としては、特開昭54-40890号、同55-12189号および同55-66903号の各公報記載の触媒を挙げることができる。これらの公報には、ルイス酸として周期律表第IIIa族または第IVa族に属する金属の有機ハロゲン化合物並びに周期律表第IIIa族、第IVa族または第Va族の元素のハロゲン化物が例示されている。これらの具体例としては、メチルアルミニウムジブロミド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミド、エチルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド、ブチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムブロミド、ジブチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニ

N'-ジメチルホルムアミド、チオフェン、ジフェニルエーテル、トリエチルアミン、有機リン化合物、炭素原子数1~10の1価および2価のアルコールを挙げることができる。

前記特開昭58-1709号公報記載の触媒は、(A)希土類元素カルボキシレートとルイス塩基の反応生成物、(B)有機アルミニウム化合物、特にトリアルキルアルミニウムまたはアルキルアルミニウムハイドライド、および(C)(アルキル)アルミニウムハイドライドからなり、場合によってはさらに(D)共役ジエンをその成分とする。(A)成分中、希土類元素カルボキシレートとルイス塩基のモル比は、1:0.05~5.0が好ましく、さらには1:0.1~3.0が好ましい。希土類元素カルボキシレートと(B)成分のモル比は、1:2~3.00、さらには1:2.0~1.50が好ましく、希土類元素カルボキシレートと(C)成分のモル比は、1:0.5~1.0、さらには1:1~5が好ましい。(D)成分の共役ジエンは必要に応じ添加され、触媒活性を高める作用があり、希土類元素カルボキシレートと(D)

成分の比は、1:0~1000、さらには1:0.5~500が好ましく、より好ましくは1:2~100である。

また前記特開昭58-57410号公報記載の希土類元素を含む触媒、すなわち

(A) 一般式 LnY :

(式中 Ln は周知録表の原子番号57~71の金属であり、 Y は $-OR^1$ 、 $-SR_1$ 、 $-NR^2$ 、 X または R^1COO- であり、ここで R^1 は炭素原子数1~20の炭化水素基、 X はフッ素を除くハロゲン原子である) で表わされる希土類元素化合物とルイス塩基との反応生成物。

(B) 一般式 $A \& X = R^2$ $a-m$

(式中 X はフッ素を除くハロゲン原子、 R^2 は炭素原子数1~8の炭化水素基、 m は1、1.5または2である) で表わされるハロゲン化アルミニウム化合物。

(C) 一般式 $A \& R^3$:

(式中 R^3 は炭素原子数1~8の炭化水素基) で表わされる有機アルキルアルミニウム化合物。

(D) 一般式 $A \& H_n R^4$ $a-n$

(式中 R^4 は炭素原子数1~8の炭化水素基、 n は1または2) で表わされる水素化アルミニウム化合物。

よりなる組成を有し、(C)/(D)のモル比が95/5~25/75、(B)/(A)のモル比が0.1~1.0。

((C)+(D))/(A)のモル比が少くとも1.0である触媒を使用することもできる。

さらにまた、特開昭58-61107号公報記載の希土類元素を含む触媒を用いることができ、この触媒は、

成分 A :

(a) 周期律表IIa族、IIIa族、IVa族及びIVb族の金属の酸化物およびハロゲン化物から選ばれる無機化合物を少くとも1種含む無機担体上に。

(b) ハロゲン化希土類元素と電子供与性化合物との錯体又は混合物を担持せしめた固体触媒成分および

成分 B :

一般式 $A \& R^2-n H_n$ (式中 R は炭素原子数1

~12の炭化水素残基、 n は0≤ n ≤2である) で示される有機アルミニウム化合物からなるものである。

上記成分Aに用いられる無機担体(a)の具体例としては、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、マグネシア、チタニア、塩化マグネシウムがあり、この成分(a)に対して成分(b)は重量比で1:0.0001~1.0、好ましくは1:0.0001~1で用いられる。また、電子供与性化合物としては、炭素原子数1~12のアミン、ニトリル、酸アミドまたはイミド；リン化合物；炭素原子数1~12のカルボン酸と炭素原子数1~12のアルコールから誘導されるカルボン酸エster、炭素原子数2~12で炭素原子数1~10のエーテル等が例示されている。また、上記の成分Bとして用いられる有機アルミニウム化合物の具体例は、前述したトリアルキルアルミニウムおよびアルキルアルミニウムハイドライドである。この成分Bに対し、成分A中の希土類金属原子は通常モル比で1~2000:1、好ましくは10~1000:1の範囲であ

る。

上述したような希土類元素を含有する触媒を用いる共役ジエンの重合反応は、炭化水素溶媒中ににおいて通常-30~120°Cの温度で行われる。使用される炭化水素溶媒としては、例えばn-ペントン、イソペントン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、ベンゼン、トルエンおよびこれらの混合物を使用することができる。反応に使用する触媒量は、通常触媒中の希土類元素化合物1モル当り共役ジエン1000~50000モルの範囲である。重合は、炭素水素溶媒と共に共役ジエンの混合物に触媒を添加し、回分重合法または連続重合法によって実施される。

このようにして希土類元素を含有する触媒を用いて製造された共役ジエン重合体は、シス-1,4単位の割合が約90%以上と高く、かつケル分が少ない共役ジエン重合体である。

さて、本発明の製法の出発原料は、上述のような希土類元素を含有する触媒を用いる重合により得られた共役ジエン重合体である。この出発原料

の共役ジエン重合体のポリスチレン換算数平均分子量(以下「 M_n 」という)は、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 25 \times 10^4$ 、特に好ましくは $5 \times 10^4 \sim 15 \times 10^4$ 、最も好ましくは $7 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ であり、ポリスチレン換算重量平均分子量/ポリスチレン換算数平均分子量(以下「 M_w/M_n 」という)で示される分子量分布は、好ましくは1~10、特に好ましくは1.1~7、最も好ましくは1.1~5である。

本発明における共役ジエン重合体の環化反応は公知の方法、すなわち、共役ジエン重合体を不活性溶媒中で環化触媒と接触させる方法により行うことができる。環化触媒としては、例えばフリーデルクラフツ触媒、スルホン酸類が知られている。

前記フリーデルクラフツ触媒は、 $M Y_n$ (M は、金属元素、 Y はハロゲンであり、 n は金属元素 M の原子価を示す)で表わされる化合物またはこれらの錠体であり、 M としては例えば、ホウ素、アルミニウム、チタン、バナジウム、タンクスチタン、鉄、亜鉛、アンチモン、すず、ヒ素等を、 Y とし

てはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等を挙げることができる。さらに具体的には、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素およびこれらとエーテルとの錠体、塩化アルミニウム、臭化アルミニウムおよびこれらとニトロ化炭化水素との錠体、四塩化チタン、四臭化チタン、四塩化錫、五塩化バナジン、五塩化アンチモン、六塩化タンクスチタン、塩化鉄およびこれらの混合物等を例示することができ、特に四塩化錫、三フッ化ホウ素、四塩化チタン、塩化アルミニウムが好適である。またフリーデルクラフツ触媒は、例えばベンジルクロリド、 p -メチルベンジルクロリド、ベンジルブロミド、 t -ブチルクロリド等のアリールアルキルハライドまたはアルキルハライドと併用することができる。

前記スルホン酸類としては、例えば特公昭57-44682号公報および特開昭55-142333号公報に記載された一般式



(式中、 R は水素、アルキル基または

$C F_n H_{2-n} S O_2$ であり、 X はハロゲン原子であり、 n は1、2または3である)で表わされるフッ素含有置換スルホン酸化合物を挙げることができる。

上記(I)式で表わされる化合物の具体例としては、フルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸またはこれらの酸の無水物、メチルエステル、エチルエステル若くは酸クロリド等がある。これらのうち、トリフルオロメタンスルホン酸、またはこの酸の無水物、メチルエステル、エチルエステル若くは酸クロリドが好ましく、特にトリフルオロメタンスルホン酸が好適である。

さらに、他のスルホン酸類としては、本件特許出願人が「共役ジエン重合体環化物の製造方法」と題して行った特許出願(特願昭58-179339号)により開示した一般式



(式中、 X はハロゲン原子、 R は水素原子、アルキル基または $X S O_2$ である)

で表されるハロゲン含有スルホン酸化合物または該化合物とルイス酸との混合物を挙げることができる。上記(II)式で表される化合物としては、例えばフルオロ硫酸、クロロ硫酸およびこれらの酸の無水物等を挙げることができ、特にフルオロ硫酸またはこの無水物が好ましい。さらにルイス酸としては、前述のフリーデルクラフツ触媒等が用いられ、好ましくは五フッ化アンチモン、五フッ化ヒ素、五フッ化ニオブ、三フッ化ホウ素等のフッ素含有ルイス酸を挙げることができる。これらのうち、五フッ化アンチモン、五フッ化ヒ素が特に好ましい。ルイス酸を併用することによってハロゲン含有スルホン酸の使用量を低減させることができる。

前記環化触媒以外の他の環化触媒として、有機アルミニウムハライドと有機ハロゲン化物あるいは活性な水素原子を有する化合物とからなる触媒、酸酸等を用いることもできる。

本発明の製法を実施するには、共役ジエン重合体を、先ず不活性溶媒に溶解し、次いで環化触媒

と接触させて環化させるが、溶媒としては、不活性炭化水素、例えばペントン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が、また不活性ハロゲン化炭化水素、例えば二塩化メチレン、クロルベンゼン等が好適に使用される。なお、環化触媒または環化反応中に生成するカチオンと反応するような活性化合物は溶媒として使用することはできない。

共役ジエン重合体溶液の濃度については、環化反応が分子内反応であるため、できるだけ希薄溶液で反応させることができが望ましく、あまり高濃度で反応させるとゲル化が起る傾向がある。しかし、この共役ジエン重合体溶液の濃度範囲は、使用する共役ジエン重合体の種類や環化反応条件などにより異なるので、一概に特定することができない。例えばポリイソブレンの場合は、比較的ゲル化しにくく、濃度が10重量%程度でもゲル化は起らず、濃度が15重量%程度でも目的とする環化物を得ることができ、一般には、0.5～10重量%程度の共役ジエン重合体濃度で環化反応を行う。

なお、分子量の小さい共役ジエン重合体を原料とする場合は高濃度でもゲル化することなく環化物を得ることができる。また、良溶媒中では環化反応が円滑に進行し、ゲルが生成しにくいので共役ジエン重合体の濃度を高く保つことが可能であり、従って環化物を効率よく製造することができる。

環化触媒として前記フリーデルクラフツ触媒を使用する場合、その使用量は共役ジエン重合体の構成単位（繰返し単位）1モルあたり、通常は1/2～1/3000モル程度であり、好ましくは1/10～1/1000モルである。また、フリーデルクラフツ触媒にアリールアルキルハライドまたはアルキルハライドを組合せて使用する場合の使用量は、通常はフリーデルクラフツ触媒の使用量1モルに対し5モル以下程度である。

環化触媒として前記(I)式で表わされる化合物または(II)式で表わされる化合物を使用する場合、その使用量は、共役ジエン重合体の構成単位（繰返し単位）1モルあたり1/10～1/6000モル

程度で十分であり、通常1/20～1/5000モル程度である。また、前記(II)式の化合物にルイス酸を組合せて使用する場合のルイス酸の使用量は、(II)式で表わされる化合物の使用量1モルに対し、通常は3モル以下であり、好ましくは1モル以下である。

共役ジエン重合体の環化反応は、通常、常圧下40℃～溶媒沸点、好ましくは80～120℃の温度範囲で行うが、勿論、加圧下で行ってもよい。通常、常圧下60～120℃の温度で行なう。

環化反応終了後、塩酸、硫酸等の酸水溶液、水酸化ナトリウム等のアルカリ性水溶液または水等で反応系を洗浄し触媒残渣を除去することにより、環化物の溶出を得ることができ、必要に応じて環化物を固体として回収することもできる。このようにして得られる環化物を感光性組成物として使用する場合の環化物のMnは、好ましくは 3×10^4 ～ 3×10^5 、特に好ましくは 5×10^4 ～ 2×10^5 である。

さらに本発明の製法により製造される環化物の

環化率は、20%以上であることが好ましく、特に30～90%であることが好ましい。環化率が20%未満では感光性組成物に適用した際の解像度および耐熱性の向上幅が小さくなり、環化率が30～90%のときに解像度が特に優れ、形成されるパターンのエッジが特にシャープであり、パターンの耐熱性がより優れるネガ型感光性組成物を得ることができる。上記環化率は、環化触媒の使用量、環化反応の反応温度および反応時間等の環化反応条件によって制御することができる。なお、本明細書において、環化物の環化率は、次式により求められる値である。

$$\text{環化率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{重合体の環化後の不飽和水素の全水素に対する割合} - \text{重合体の環化前の不飽和水素の全水素に対する割合}}{\text{重合体の環化前の不飽和水素の全水素に対する割合}} \right) \times 100$$

(※NMRにて測定)

環化物にはゲル化を防止するためゲル化防止剤を添加することができ、このゲル化防止剤としてはフェノール系、スルフィド系、ホスファイト系、アミン系等の老化防止剤が有効である。

さらに、本発明によって得られた環化物は、光架橋剤または必要に応じてさらに光増感剤、保存安定剤等を加えることなどによって前記のように解像度および環化率に優れたネガ型感光性組成物とすることができます。光架橋剤、光増感剤、保存安定剤等は、通常この種の感光性組成物に一般に用いられているものが使用できる。

本発明により得られた環化物を感光性組成物として用いるのに好適な実施態様を次に示す。まず環化物100重量部に対し光架橋剤を0.5～5重量部、光増感剤を0～5重量部添加し、適当な溶剤、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等に溶解し、必要によりこれに保存安定剤を添加して感光性組成物溶液を調製する。

光架橋剤としては、アジド系感光性物質、例えば、4, 4'-ジアジドスチルベン、p-フェニレンビスアジド、4, 4'-ジアジドベンゾフェノン、4, 4'-ジアジドフェニルメタン、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ビス-(4-アジドベンザル)シクロヘキサン、2, 6-ビス-(4'-

アジドベンザル) - 4-メチルシクロヘキサン、4, 4'-ジアジドジフェニル、4, 4'-ジアジド-3, 3'-ジメチルジフェニル、2, 7-ジアジドフルオレン等を用いることができる。しかし光架橋剤は特に限定するものではなく、本発明で得られる環化物と組み合わせて効果のある光架橋剤はすべて用いることができる。光増感剤としては、例えばベンゾフェノン、アントラキノン、1, 2-ナフトキノン、1, 4-ナフトキノン、2-メチルアントラキノン、ベンズアントロン、ビオラントロン、9-アントラアルデヒド、ベンジル、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、クロラニル等のカルボニル化合物、アントラセン、クリセン等の芳香族炭化水素、ニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、1-ニトロナフタレン、p-ニトロジフェニル、2-ニトロナフタレン、p-ニトロジフェニル、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン等のニトロ化合物、ニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、2, 6-ジクロロ-4-ニトロアニリン、5-ニ

トロ-2-アミントルエン、テトラシアノエチレン等の窒素化合物、ジフェニルジスルフィド等のイオウ化合物が挙げられる。

保存安定剤としては、通常、前記環化物のゲル化防止剤と同様にフェノール系、スルフィド系、ホスファイト系、アミン系等の老化防止剤が有効である。感光性組成物溶液の固形分濃度は5～30重量%の範囲が適当である。

調整した感光性組成物溶液は、シリコンウエハーや金属被覆した基板上にスピナー等で塗布し、レジスト膜を形成させる。このレジスト膜上に所定のパターンを持つホトマスクを重ね、超高圧水銀灯、アーク灯等の光源を用いて露光したのち、溶剤で現像し、リンスすることによってネガ型レジストパターンを形成させる。さらに100～200℃で熱処理し、適当なエッティング液またはプラズマ等でエッティングすると、半導体、集積回路等を製作するための精度のよい基板の微細加工ができる。

上述のように本発明により製造される環化物を

用いて製造されるネガ型感光性組成物は、従来のネガ型感光性組成物に比較して解像度が優れ、形成されるパターンがシャープであり、パターンの耐熱性が優れたものである。また、本発明の製法により製造される環化物、特にブタジエン重合体の環化物は、ホットメルト接着剤、溶液型接着剤の原料として好適に使用することができる。

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例において以下の特性値は次のように測定した。

Mn, Mv: ウォーターズ社製244ゲルバーミエーションクロマトグラフを用い、プレッシャーケミカル社の標準ポリスチレンを用いて作成した検量線から算出した。溶媒(テトラヒドロフラン)カラム(東洋曹達(株)製GMH-3, GMH-6, G6000H6)

シス-1, 4結合含有量: 赤外吸収スペクトルにより測定し、検量線より算出した。

環化率: 先に示した式により求める。水素(プロ

トン) 数は、試料を 15 v/v% 四塩化炭素溶液に調製して 100 MHz NMR 装置(日本電子製)を使用した。

ゲル含量: 這心分離機によりゲルを分離した。
解像度: 解像可能な最小線幅であり、小さい程よい。

パターンのシャープ性: 形成したパターンの断面形状を電子顕微鏡(SEM)により観察し、パターン断面のエッジが角ばっているものを良、丸味をおびているものを悪とした。

耐熱性: 形成したパターンを 200 ℃で 30 分間空気中で加熱し、パターンの変形状態を電子顕微鏡(SEM)により観察した。

実施例 1 ~ 5

(1) 空素置換された 5 ℥ オートクレーブに、空素流下シクロヘキサン 2.5 kg、イソブレン 500 g を仕込んだ。

これらに、第 1 表に示す量のオクタン酸ネオジム、アセチルアセトン、トリエチルアルミニウム、ジブチルアルミニウムハイドライドおよびジエチ

ルアルミニウムクロリドをオクタン酸ネオジムの 5 倍量のブタジエンと 50 ℃で 30 分間接触させ、反応熟成させて得られた触媒を仕込み、50 ℃で重合を開始した。

重合開始の 2 時間後に 2,4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.3 g を含むメタノール溶液を滴加し、重合を停止した後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110 ℃のロールで乾燥して、ポリイソブレンを得た。

(2) (1)で製造したポリイソブレン 100 g を窒素気流下、5 ℥ オートクレーブに入れ、キシレン 2 kg に溶解して 5 重量% 溶液とした。オートクレーブ内を 80 ℃に制御し、この系にトリフルオロメタンスルホン酸をイソブレン単位/トリフルオロメタンスルホン酸のモル比が 1000 となるように滴加し、反応時間を変えることによって環化率の異なる環化物を製造した。

得られた環化物を水洗して残留触媒を除去した後、2,6-ビス-(4-アジドベンザル)シクロヘキサンを環化物 100 重量部当り 2 重量部

添加し、キシレンにより粘度を 3.5 cps に調整し、孔径 1 μm のフィルターで滤過して、ホトレジスト溶液を得た。

上記ホトレジスト溶液をスピナーを用いて、シリコン酸化膜を設けたシリコンウエハーの表面に膜厚 1 μm となるように塗布し、80 ~ 90 ℃で 15 分間乾燥した。これに 200 W の超高压水銀灯を用い、解像度テストチャートクロムマスクを通して露光し、画像を焼きつけた後、2-ヘプタン現像液を用いて 1 分間の浸漬現像を行い、次いで酢酸ローブチルで 1 分間のリシスを行った後、加熱乾燥した。評価結果を第 2 表に示す。

比較例 1

リチウム系重合触媒を用いて製造したポリイソブレンを実施例 1 と同様にして環化し、実施例 1 と同様にホトレジスト溶液を調製して評価した。評価結果を第 2 表に示す。

比較例 2

チタン系重合触媒を用いて製造したシス-1,4 結合含有量 9.8% のポリイソブレンを実施例 1

と同様にして環化し、実施例 1 と同様にホトレジスト溶液を調製してシリコンウエハーに塗布し、露光および現像を行ったが、現像残り(スカム)が多く良好な画像を得ることはできなかった。

第 1 表

触媒組成	実施例				
	1	2	3	4	5
(A)オクタン酸 ネオジム (mmol×10 ⁴)	1	1	1	1	1
アセチルアセトン (〃)	2	2	2	2	2
(B)ジエチルアルミニウム クロリド (mmol×10 ⁴)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
(C)トリエチルアルミニウムと (D)ジイソブチルアルミニ ウムハイドライド の合計量 (mmol×10 ⁴)	30	30	30	30	30
(C)/(D) (モル比)	95/5	90/10	85/15	72/25	50/50

第 2 表

		実施例					比較例
		1	2	3	4	5	
原 料 重 合 体	Mn	60×10^4	53×10^4	43×10^4	43×10^4	34×10^4	29×10^4
	M_w/M_n	6.6	6.5	5.0	4.4	4.3	1.2
	シス-1,4 結合含有量(%)	94	84	93	93	85	70
環 化 物	環化反応時間(分)	3	15	40	15	60	40
	環化率(%)	61	65	73	66	80	70
	Mn	20×10^4	23×10^4	15×10^4	10×10^4	8×10^4	10×10^4
	ゲル含量(%)	0	0	0	0	0	0
結 果	解像度(μm)	1.3	1.4	1.2	1.3	1.1	1.7
	パターンのシャープ性	良	良	良	良	良	悪
	耐熱性	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形あり

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 59 年特許願第 19875 号 (特開昭 60-223804 号, 昭和 60 年 11 月 8 日 発行 公開特許公報 60-2239 号掲載) について特許法第17条の2の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. C.I.	識別 記号	府内整理番号
C08C 19/10		6779-41

平成 2.11. - 6 発行
手続補正 (自発)

平成 2 年 7 月 25 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 59 年特許願第 079875 号

2. 発明の名称

共役ジエン重合体環化物の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区築地二丁目11番24号

名称 日本合成ゴム株式会社

4. 代理人

住所 〒101 東京都千代田区神田神保町 1-2-3
水野ビル 6 F ☎(03)219-6741

氏名 弁理士 (8430) 岩見谷 周志 (同上)

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

特許庁
2. 7. 20
出願課

8. 補正の内容

- (1) 明細書第6頁第18~19行目の
「ヘプタンカルボン酸-8」との記載を
「ヘプタンカルボン酸-2」と補正する。
- (2) 明細書第9頁第5行目の
「ナフチルアルコール、」
との記載を削除する。
- (3) 明細書第10頁第6行目の
「ナフタレンチオール、」の次に
「ベンゼンチオール、」との記載を追加する。
- (4) 明細書第17頁下から1行目~第18頁第1行目の
「N,N'-ジメチルホルムアミド」との記載を
「N,N-ジメチルホルムアミド」と補正する。
- (5) 明細書第32頁下から4行目の
「p-ニトロジフェニル、」
との記載を削除する。